

①

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-305467

(43)Date of publication of application : 28.10.2003

(51)Int.Cl. C02F 1/42  
C10J 3/02  
C10J 3/46  
C10K 1/10

(21)Application number : 2002-111051

(71)Applicant : ELECTRIC POWER DEV CO LTD  
HITACHI LTD  
KURITA WATER IND LTD

(22)Date of filing : 12.04.2002

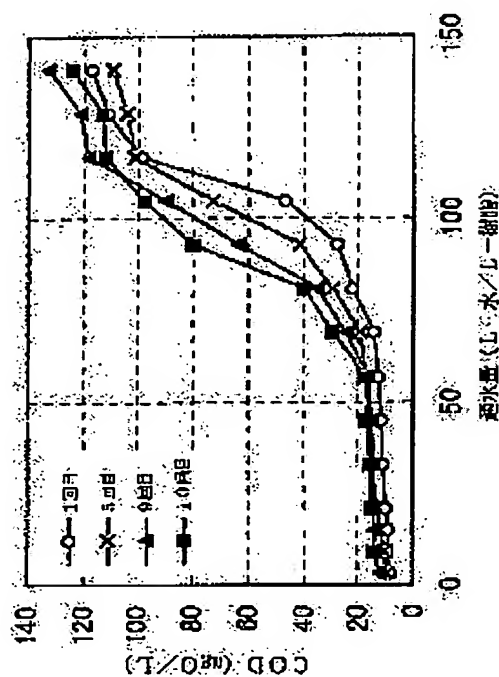
(72)Inventor : NAKAMICHI MASAYUKI  
SUZUKI HIDEKI  
HOSOI NORIFUNE  
MORIHARA ATSUSHI  
MURAKAMI TAKAFUMI  
HATTA TAKESHI

## (54) METHOD FOR TREATING COAL GASIFICATION WASTE WATER

### (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for treating coal gasification waste water by which the COD component in a gas cleaning waste water produced in the coal gasification process can be efficiently removed.

SOLUTION: The method for treating the coal gasification waste water is characterized in that the coal gasification waste water discharged from the washing process of the gas essentially comprising carbon monoxide and hydrogen obtained by partial oxidation of coal is brought into contact with a weak- basic or intermediate-basic anion exchange resin.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

13.04.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (JP)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-305467

(P2003-305467A)

(43) 公開日 平成15年10月28日 (2003.10.28)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	FI	テ-マ-ト (参考)
C02F 1/42	ZAB	C02F 1/42	ZABE 4D025
C10J 3/02		C10J 3/02	J 4H060
3/46		3/46	J
C10K 1/10		C10K 1/10	
審査請求 未請求 請求項の数 1 OL (全 5 頁)			

(21) 出願番号 特願2002-111051(P2002-111051)

(22) 出願日 平成14年4月12日 (2002.4.12)

(71) 出願人 000217686

電源開発株式会社

東京都中央区銀座6丁目15番1号

(71) 出願人 000005108

株式会社日立製作所

東京都千代田区神田駿河台四丁目6番地

(71) 出願人 000001063

栗田工業株式会社

東京都新宿区西新宿3丁目4番7号

(74) 代理人 100075351

弁理士 内山 充

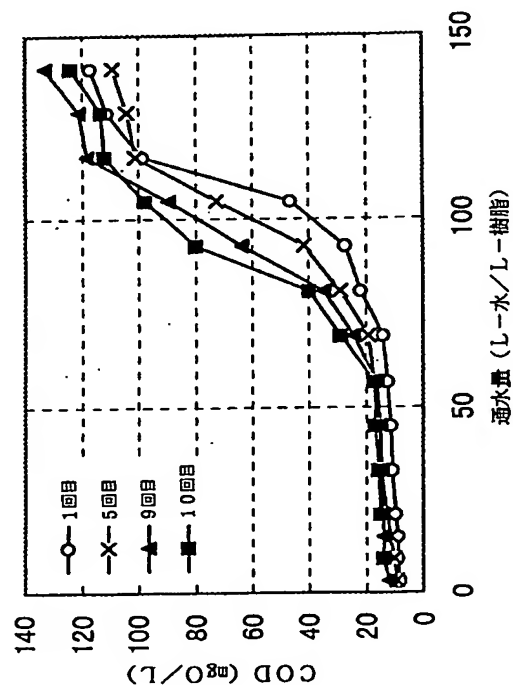
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 石炭ガス化排水の処理方法

## (57) 【要約】

【課題】 石炭ガス化工程において発生するガス洗浄排水中に含まれるCOD成分を、効率よく除去することができる石炭ガス化排水の処理方法を提供する。

【解決手段】 石炭の部分酸化により得られた一酸化炭素と水素を主成分とするガスの水洗工程から排出される石炭ガス化排水を、弱塩基性又は中塩基性のアニオン交換樹脂と接触させることを特徴とする石炭ガス化排水の処理方法。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】石炭の部分酸化により得られた一酸化炭素と水素を主成分とするガスの水洗工程から排出される石炭ガス化排水を、弱塩基性又は中塩基性のアニオン交換樹脂と接触させることを特徴とする石炭ガス化排水の処理方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、石炭ガス化排水の処理方法に関する。さらに詳しくは、本発明は、石炭ガス化工程において発生するガス洗浄排水に含まれるCOD成分を、効率よく除去することができる石炭ガス化排水の処理方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】石炭は、化石燃料の中で最も埋蔵量に富み、将来は火力発電用燃料の主力になると言われている。限られた化石燃料を有効に利用するために、従来型の火力発電に比べて効率の高いガスタービン発電と蒸気タービン発電を併用する石炭ガス化複合発電が注目されている。石炭ガス化複合発電は、石炭を部分酸化することにより、一酸化炭素と水素を主成分とするガス燃料に変換する石炭ガス化炉、その生成ガスから煤塵、硫黄分などを除去するガス精製装置、その精製ガスを燃料とするガスタービン複合サイクル発電プラントを組み合わせた発電方式である。ガスタービン本体は、液化天然ガス焚きのガスタービンと同じものがそのまま使えることが石炭ガスに求められている。図1は、石炭ガス化複合発電の一例の工程系統図である。本例においては、微粉炭搬送装置1から微粉炭が気流により搬送され、酸素とともに石炭ガス化炉2に送り込まれる。微粉炭は1,500～1,800℃、2～3MPaで部分酸化され、生成した一酸化炭素と水素を主成分とするガスは炉頂からシンガスクーラ3に送られる。発生したスラグは、炉底から排出される。ガスは、ダストフィルタ4を通過して煤塵が除去されたのち、水洗塔5において水により洗浄される。水洗塔で発生する排水は、排水処理装置6に送られる。水洗されたガスは、COS転換器7を経て脱硫塔8へ送られ、硫黄分が除去される。精製されたガスはガスタービン9に送られ、燃焼してタービンを駆動する。ガスタービンの排気は、排熱回収ボイラ10へ送られ、排熱が回収されて発生する蒸気により蒸気タービン11が駆動される。水洗塔において発生する排水には、COD成分が含まれるので、COD成分を除去する必要がある。水洗塔の排水に含まれるCOD成分は、溶解状態で存在しているために、凝集沈殿や凝集加圧浮上処理などでは除去が困難である。次亜塩素酸ソーダや過酸化水素などの酸化剤による処理では効率が悪く、COD成分の除去率は最大でも50％程度である。また、処理水にこれらの酸化剤が残留するために、後処理により残留する酸化剤を除去する必要がある。水洗塔の排水に含まれ

るCOD成分は、活性炭にも極めて吸着されにくく、10～20％程度の除去率にしか達しないために、実用的な処理法とは言えない。このために、石炭ガス化工程において、水洗塔で発生する排水を処理し、含まれるCOD成分を効率的に除去することができる石炭ガス化排水の処理方法が求められていた。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、石炭ガス化工程において発生するガス洗浄排水に含まれるCOD成分を、効率よく除去することができる石炭ガス化排水の処理方法を提供することを目的としてなされたものである。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、石炭ガス化排水に含まれるCOD成分は、チオ硫酸イオン( $S_2O_3^{2-}$ )、チオシアン酸イオン( $SCN^-$ )及びフェロシアン酸イオン( $Fe(CN)_6^{4-}$ )が主体をなし、かつ、これらのイオンは、塩基性の吸着剤により吸着除去し得ることを見だし、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。すなわち、本発明は、(1)石炭の部分酸化により得られた一酸化炭素と水素を主成分とするガスの水洗工程から排出される石炭ガス化排水を、弱塩基性又は中塩基性のアニオン交換樹脂と接触させることを特徴とする石炭ガス化排水の処理方法、を提供するものである。さらに、本発明の好ましい態様として、

(2)石炭ガス化排水のpHを7以下に調整してアニオン交換樹脂と接触させる第1項記載の石炭ガス化排水の処理方法、(3)アニオン交換樹脂が、マクロポーラス型樹脂又はマクロレティキュラー型樹脂である第3項記載の石炭ガス化排水の処理方法、(4)アニオン交換樹脂を塔に充填し、石炭ガス化排水を下向流で通水することによりアニオン交換樹脂と接触させる第1項記載の石炭ガス化排水の処理方法、(5)アニオン交換樹脂を再生して繰り返し使用する第1項記載の石炭ガス化排水の処理方法、(6)アルカリ剤により脱着したのち、酸を通液することにより再生を行う第5項記載の石炭ガス化排水の処理方法、及び、(7)アルカリ剤が水酸化ナトリウムであり、酸が硫酸又は塩酸である第6項記載の石炭ガス化排水の処理方法、を挙げることができる。

## 【0005】

【発明の実施の形態】本発明の石炭ガス化排水の処理方法においては、石炭の部分酸化により得られた一酸化炭素と水素を主成分とするガスの水洗工程から排出される石炭ガス化排水を、弱塩基性又は中塩基性のアニオン交換樹脂と接触させる。本発明方法を適用する石炭ガス化プロセスに特に制限はなく、例えば、移動床式のルルギ法、噴流床式のコーパスートチェック法、流動床式のウィンクラ法、加圧流動床式のハイガス法、加圧噴流床式のテキサコ法などを挙げることができる。生成ガス中

の一酸化炭素と水素の割合は、ルルギ法は 25 容量%と 40 容量%、コッパーストチェック法は 58 容量%と 28 容量%、ウィンクラ法は 35 容量%と 43 容量%、ハイガス法は 24 容量%と 30 容量%、テキサコ法は 47 容量%と 35 容量%程度であると言われている。本発明方法においては、石炭ガス化排水を弱塩基性又は中塩基性のアニオン交換樹脂に接触させる前に、凝集沈殿やろ過などにより懸濁物質 (SS) を除去することが好ましい。石炭ガス化排水中の SS をあらかじめ除去することにより、樹脂の汚染を防いで、吸着性能を維持することができる。本発明方法においては、石炭ガス化排水の pH を 7 以下に調整してアニオン交換樹脂と接触させることが好ましく、pH を 3~6 に調整してアニオン交換樹脂と接触させることがより好ましい。石炭ガス化排水の pH が 7 を超えると、COD 成分の除去率が低下するおそれがある。

【0006】本発明方法に用いる弱塩基性のアニオン交換樹脂としては、例えば、交換基としてアミノ基、アルキルアミノ基、ジアルキルアミノ基などを有するアニオン交換樹脂などを挙げることができ、交換基としてジメチルアミノ基を有するアニオン交換樹脂を特に好適に用いることができる。本発明方法に用いる中塩基性のアニオン交換樹脂としては、例えば、第 3 級アミン基を主体としたり、アンモニウム基や各種アミン基が混在しているようなアニオン交換樹脂を挙げることができる。本発明方法に用いるアニオン交換樹脂は、マクロポーラス型樹脂、マクロレティキュラー型樹脂などの多孔質型樹脂であることが好ましい。多孔質型アニオン交換樹脂は、COD 成分を吸着したのち、アルカリ剤により脱着し、酸を通液することにより再生し、反復使用することができる。ゲル型アニオン交換樹脂は、有機物による汚染が蓄積し、再生が困難となるおそれがある。本発明方法においては、弱塩基性又は中塩基性のアニオン交換樹脂に、塩酸、硫酸などの酸を通液することにより、あらかじめ  $\text{Cl}^-$  型、 $\text{SO}_4^{2-}$  型などとして、石炭ガス化排水を接触させることが好ましい。 $\text{Cl}^-$  型、 $\text{SO}_4^{2-}$  型などすることにより、石炭ガス化排水中の COD 成分を効率的に吸着除去することができる。本発明方法において、石炭ガス化排水をアニオン交換樹脂と接触させる方法に特に制限はなく、例えば、アニオン交換樹脂を充填した塔に石炭ガス化排水を通水することにより、石炭ガス化排水をアニオン交換樹脂と接触させることができる。通水方向に特に制限はなく、上向流、下向流のいずれともすることができるが、下向流で通水することが樹脂の流動を抑えることができるので好ましい。

【0007】本発明方法において、アニオン交換樹脂の充填塔は 1 基のみを用いることができ、あるいは複数基を用いることもできる。アニオン交換樹脂の充填塔を 2 基以上直列に連結して用いると、1 基目の充填塔が完全に飽和するまで通水することができるので、単位樹脂当

たりの処理水量を増加することができる。また、アニオン交換樹脂の充填塔を 3 基用い、直列に連結した 2 基に常時通水し、その間に他の 1 基を再生することもできる。本発明方法によれば、石炭ガス化排水に含まれる COD 成分を効率よく除去することができる。例えば、石炭ガス化排水の COD<sub>Mn</sub> が 200 mgO/L である場合、通水量が樹脂充填層体積の 50 倍程度まで、90% 以上の COD<sub>Mn</sub> を除去することができる。本発明方法により処理された処理水中には、なおアンモニアなどが含まれる場合があるので、ストリッピング、紫外線照射、触媒存在下の酸化剤の作用などにより、除去することが好ましい。本発明方法において、アニオン交換樹脂の吸着性能が低下したときは、再生して繰り返し使用することができる。COD 成分を吸着したアニオン交換樹脂は、アルカリ剤を通液することにより COD 成分を脱着して  $\text{OH}^-$  型とし、さらに酸を通液することにより再生することができる。使用するアルカリ剤に特に制限はなく、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどを挙げることができる。これらの中で、水酸化ナトリウムを好適に用いることができる。使用する酸に特に制限はなく、例えば、塩酸、硫酸などを挙げることができる。塩酸、硫酸などを通液することにより、アニオン交換樹脂は  $\text{Cl}^-$  型、 $\text{SO}_4^{2-}$  型などとなり、石炭ガス化排水に含まれる COD 成分に対する吸着性能を回復する。酸としては、硫酸を用いるのが安価であるが、排水中にカルシウムが含まれる場合は、硫酸カルシウムのスケール化を防ぐために、塩酸を用いることが好ましい。本発明方法によれば、石炭ガス化の水洗工程で発生する排水から、簡単な操作によって COD 成分を効率よく除去することができる。

#### 【0008】

【実施例】以下に、実施例を挙げて本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例によりなんら限定されるものではない。

#### 実施例 1

図 1 に示す工程を有する石炭処理量 150 t/d のパイロットプラントの水洗塔排水の処理を行った。この排水の水質は、SS 540 mg/L、pH 8.3、COD<sub>Mn</sub> 480 mgO/L であった。この排水に、硫酸バンド 2.000 mg/L 及び高分子凝集剤 [栗田工業 (株)、クリフロック PA362] 3 mg/L を添加して凝集沈殿処理を行い、ろ過により固液分離し、硫酸を加えて pH を調整し、原水とした。原水の水質は、SS 10 mg/L 以下、pH 4、COD<sub>Mn</sub> 210 mgO/L であった。弱塩基性のアニオン交換樹脂 [三菱化学 (株) 製、WA30] 50 mL をガラスカラムに充填し、5 重量%硫酸水溶液 100 mL を通液して  $\text{SO}_4^{2-}$  型としたのち、原水を 0.25 L/h すなわち SV 5 h<sup>-1</sup> で、下向流で通水することにより処理した。カラムから流出する処理水の COD<sub>Mn</sub> は、通水量 0.15 L のとき 8.7 mgO/L、0.45 L のとき 9.6

mgO/L、1.05Lのとき9.9mgO/L、1.65Lのとき11.1mgO/L、2.25Lのとき11.4mgO/L、2.85Lのとき12.6mgO/L、3.45Lのとき14.0mgO/L、4.05Lのとき22.1mgO/L、4.65Lのとき27.2mgO/L、5.25Lのとき45.9mgO/L、5.85Lのとき98.4mgO/L、6.45Lのとき110.9mgO/L、7.05Lのとき116.8mgO/Lであった。原水7.05Lを通水したとき、通水を中止し、樹脂の再生を行った。工業用水150mLを通水して樹脂層を洗浄した後、5重量%水酸化ナトリウム水溶液100mLを通液して、吸着されたCOD成分を脱着し、さらに工業用水150mLで洗浄した後、5重量%硫酸水溶液100mLを通水して樹脂をSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>型とした。樹脂の再生後、ふたたび原水7.05Lを通水して、2回目の処理を行った。以下同様にして、樹脂の再生と原水の通水処理を、10回目まで繰り返した。通水量と処理水のCOD<sub>Mn</sub>の関係を、1回目、5回目、9回目及び10回目の処理についてグラフ化し、図2に示す。図2に見られるように、処理水のCOD<sub>Mn</sub>値は、通水量が樹脂充填層体積の50倍程度までは20mgO/L以下であり、90%以上のCOD成分が除去されている。また、樹脂の再生後も、通水量が樹脂充填層体積の50倍程度までは、処理水のCOD<sub>Mn</sub>値は低く、良

好に処理できることが分かる。

【0009】

【発明の効果】本発明方法によれば、石炭ガス化の水洗工程で発生する排水から、簡単な操作によりCOD成分を効率よく除去することができる。

【図面の簡単な説明】

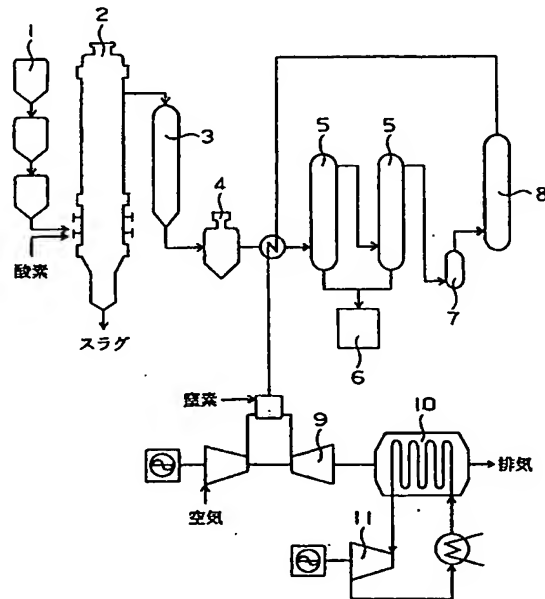
【図1】図1は、石炭ガス化複合発電の一例の工程系統図である。

【図2】図2は、通水量と処理水のCODの関係を示すグラフである。

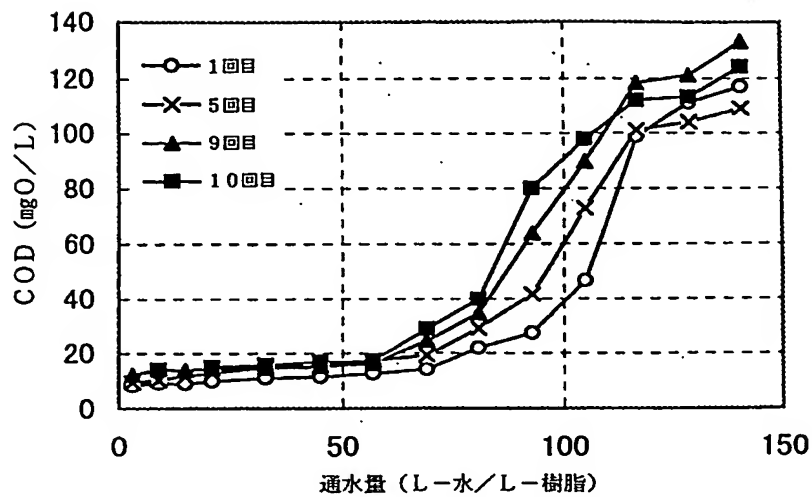
【符号の説明】

- 1 微粉炭搬送装置
- 2 石炭ガス化炉
- 3 シンガスクーラ
- 4 ダストフィルタ
- 5 水洗塔
- 6 排水処理装置
- 7 COS転換器
- 8 脱硫塔
- 9 ガスタービン
- 10 排熱回収ボイラ
- 11 蒸気タービン

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 中道 真之  
福岡県北九州市若松区柳崎町1番 電源開  
発株式会社若松総合事業所内

(72)発明者 鈴木 英樹  
東京都中央区銀座六丁目15番1号 電源開  
発株式会社内

(72)発明者 細井 紀舟  
茨城県日立市幸町3丁目1番1号 株式会  
社日立製作所火力・水力事業部内

(72)発明者 森原 淳  
茨城県日立市大みか町7丁目2番1号 株  
式会社日立製作所電力・電機開発研究所内

(72)発明者 村上 孝文  
東京都新宿区西新宿三丁目4番7号 栗田  
工業株式会社内

(72)発明者 八田 武  
東京都新宿区西新宿三丁目4番7号 栗田  
工業株式会社内

Fターム(参考) 4D025 AA09 AB10 AB12 AB22 BA15  
BA22 BB02 BB09  
4H060 AA00 BB04 BB23 CC18 DD12  
DD14